

学校编码: 10384
学 号: 200333009

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

亲水性有机-无机杂化复合膜的制备及
渗透蒸发性能研究

Hydrophilic organic-inorganic hybrid membrane preparation
and its pervaporation performances

国家自然科学基金(50573063)

&

高等学校博士点专项基金(20050384013)资助项目

周国波

指导教师姓名: 刘庆林 教授

专 业 名 称: 化学工程

论文提交日期: 2006.7

论文答辩时间: 2006.7

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非盈利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打：“√”）

作者签名；

日期： 年 月 日

导师签名；

日期： 年 月 日

摘要

有机溶液脱水是目前渗透蒸发膜分离技术重要的应用领域, 由于亲水聚合物膜稳定性较差, 且在水中易溶胀而导致膜分离性能下降, 本文采用溶胶-凝胶法制备亲水性有机-无机杂化膜, 有效控制膜在水中的溶胀, 并采用旋转涂敷工艺制备杂化复合膜, 使杂化复合膜活性分离层的厚度控制在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$, 提高了杂化膜在有机水溶液中的渗透通量和分离因子。

本文第一部主要对膜分离技术, 渗透蒸发分离原理、特点及影响因素, 有机-无机杂化分离膜的研究进展、制备方法及表征方式进行简要的概述, 对有机-无机杂化膜分离性能的影响因素进行了总结。本文第二部分主要对实验材料及方法进行简要的概括。

本文第三部分以亲水性聚合物聚乙烯醇(PVA)为有机基体, 正硅酸乙酯(TEOS)为无机前驱体, 戊二醛(GA)做交联剂, 采用溶胶-凝胶法制备亲水性 PVA/TEOS/GA 杂化膜, 分析杂化膜在乙醇/水溶液中的溶胀吸附性能, 预测其对乙醇/水溶液的分离性能, 结果发现当 TEOS 的质量分数为 15%, GA 质量分数为 8% 时, PVA 杂化膜对乙醇/水溶液的溶胀吸附性能最佳。

本文第四和第五部分以亲水性聚合物聚乙烯醇(PVA)和聚乙二醇(PEG)为有机基体, 正硅酸乙酯(TEOS), γ -氨丙基三乙氧基硅氧烷(APTEOS), 戊二醛(GA)为无机相组分和偶联剂, 采用浇注法和旋转涂敷法制备亲水性有机-无机杂化均质膜和复合膜, 分别测试杂化膜在乙醇/水溶液中的溶胀性能和渗透蒸发分离性能, 分析无机组分含量, 交联剂, 退火条件等因素对杂化膜溶胀性能及渗透蒸发分离性能的影响, 结果发现加入有机组分 PEG 提高了 PVA 膜在醇/水中的渗透通量, 降低膜分离因子, 随着 TEOS 加入, 杂化膜的分离性能提高, 在 TEOS 含量为 10 wt%, PVA/PEG/TEOS 杂化膜的分离性能最好, 加入 APTEOS 偶联剂提高 PVA/TEOS 杂化膜的渗透通量和分离因子, 在 $100\ ^\circ\text{C}$ 温度下退火 12 h 的杂化膜对乙醇质量分数为 85% 的乙醇/水溶液的分离性能最佳。本文第五部分还考察了料液浓度, 料液温度, 料液流速等因素对渗透蒸发膜分离性能的影响, 结果表明升高料液温度, 增大料液中水的含量, 提高料液流速都能提高杂化膜的渗透通量, 同时使膜的分离因子下降。用傅立叶红外光谱(FTIR)证实杂化溶胶液发生交联反应形成共价键 Si-O-C, 宽角度 X 射线衍射(WXRD)观察到 TEOS 加入改变膜结晶度, 扫描电镜(SEM)观察无机相的团聚。

本文最后部分为结论。通过无机组分对亲水性有机聚合物 PVA 和 PEG 进行交联改性, 从而控制有机聚合物膜在水中溶胀, 改善有机膜在有机水溶液中的渗透蒸发分离性能。

关键词：杂化膜，渗透蒸发，聚乙烯醇，乙醇/水

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

The dehydration of organic solvents by pervaporation through membrane is attracting increasing interests in membrane separation technology. Hydrophilic organic polymer membranes are known to have weakness in physical and chemical stability, and they have poor separation performance because of its easy swelling in water. In this paper, hydrophilic organic-inorganic hybrid membranes have been prepared by sol-gel method. The membranes swelling in water have been controlled effectively. A spin-coating method is used to prepare hybrid composite membranes, the active separation layer thickness of composite membrane is controlled between 1~3 μm . The permeation flux and separation factor have been improved in organic-water solution.

In the first part of this work, pervaporation separation principle, characteristic and influence factor are described briefly. The advance of hybrid organic-inorganic separation membranes, the characterization and preparation of hybrid membrane are also described in the first part. In the second part, the experimental materials and methods are sum up.

In the third part of this work, hydrophilic polymers poly(vinyl alcohol) (PVA) is used as organic matrix, tetraethoxysilane (TEOS) and glutaraldehyde (GA) are used as crosslinking agent, PVA/TEOS/GA hybrid membranes are prepared by sol-gel method, the swelling behavior of the hybrid membranes in ethanol-water solution are analyzed, the hybrid membrane separation performance in ethanol-water are also forecast. The results show that the PVA hybrid membranes have the best swelling performance when 15 wt% TEOS and 8 wt% GA are added.

In the fourth and fifth part of this work, hydrophilic polymers, poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(ethylene glycol) (PEG) are used as organic matrixes, tetraethoxysilane (TEOS), γ -Aminopropyl-triethoxysilane(APTEOS) and glutaraldehyde (GA) are used as crosslinking agent, The hydrophilic hybrid membranes are prepared by spin-coating method to form homogeneous membranes and composite membranes. The swelling degree and pervaporation of hybrid membranes are tested in ethanol/water mixture solution. The effect of organic component, inorganic component, crosslinking agent, annealing conditions on the PVA hybrid membrane pervaporation separation performance and swelling behavior are discussed. The results show that the addition of PEG increases PVA blend membrane flux, but water permselectivity decreases. With the addition of TEOS into the PVA/PEG membrane, the hybrid membrane selectivity

increases. The hybrid membrane exhibits the highest flux and selectivity when the TEOS content is 10 wt%. The addition of APTEOS to PVA/TEOS hybrid membrane increases the permeation flux and separation factor in ethanol-water solution. At the condition of annealing temperature 100 °C and annealing time 12 h, the hybrid membrane permeation flux and the separation factor are best. The effect of feed content, feed temperature and feed rate on pervaporation separation of ethanol-water solution is tested. The results show that the permeation flux increases and separation factor decreases when the water content increases, the feed temperature increases or the feed rate increases. The obtained hybrid membranes are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to verify the formation of covalent bond Si-O-C. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) is used to observe the effect of inorganic component and annealing on crystallinity. Scanning electron microscopy (SEM) is used to observe phase separation between organic and inorganic phase.

The last part of this work is conclusion. By the crosslinking with the inorganic component, The hydrophilic organic polymers PVA and PEG hybrid membranes swelling are controlled in water, and the pervaporation separation performances are improved in organic-water solution.

Keywords: hybrid membrane, pervaporation, poly(vinyl alcohol), ethanol/water

目 录

第一章..... 文献综述. 16

1.1 渗透蒸发膜的基本理论和过程特点	16
1.1.1 渗透蒸发过程的特点	17
1.1.2 亲水性渗透蒸发膜过程中的分离性能	17
1.1.3 亲水性渗透蒸发膜过程中的影响因素	18
1.2 亲水性渗透蒸发膜传质机理	19
1.2.1 亲水性渗透蒸发膜内的扩散传质研究	20
1.3 渗透蒸发膜的发展方向	21
1.4 有机—无机杂化分离膜的研究进展	21
1.4.1 有机—无机杂化分离膜的分类	22
1.4.2 有机—无机杂化改性	23
1.4.3 影响杂化膜结构和性能的因素	26
1.4.4 有机—无机分离膜的制备方法	28
1.4.5 有机—无机分离膜的表面	29
1.4.6 应用	31
1.5 本文研究内容	31
参考文献	32

第二章.....实验材料与方法. 37

2.1 实验材料与仪器	37
2.1.1 实验材料与试剂	37
2.1.2 实验仪器	37
2.2 有机—无机杂化均质膜制备方法	38
2.3 有机—无机杂化复合膜的制备方法	38
2.4 膜溶胀吸附性能的测定	39
2.5 杂化复合膜的渗透蒸发性能测试	40
2.6 杂化膜的物理化学结构表征方法	40

2.6.1 傅立叶红外反射(FT-IR)表征.....	40
2.6.2 宽角度 X 射线衍射(WXRD)表征.....	40
2.6.3 扫描电镜(SEM)表征.....	41
参考文献.....	41

第三章PVA/TEOS/GA 杂化膜的制备及溶胀吸附性能

.....	42
3.1 实验部分.....	42
3.1.1 原料.....	42
3.1.2 溶胶—凝胶法制备 PVA 杂化膜.....	42
3.1.3 PVA 杂化膜的干燥及退火.....	43
3.1.4 杂化膜溶胀吸附性能的测定.....	43
3.1.5 PVA 杂化膜的结构表征.....	43
3.2 结果与讨论.....	43
3.2.1 TEOS 含量对膜性能的影响.....	43
3.2.2 热处理时间对膜性能的影响.....	29
3.2.3 溶胶—凝胶反应条件对杂化膜性能的影响.....	45
3.2.4 不同温度下杂化膜在乙醇/水溶液的溶胀吸附性能的变化.....	45
3.2.5 加交联剂对膜性能的影响.....	46
3.2.6 PVA/TEOS、PVA/TEOS/GA 杂化膜的结构表征.....	47
3.3 结论.....	47
参考文献.....	48

第四章PVA/TEOS/APTEOS 杂化复合膜的制备及渗透蒸

发性能研究..... 49

4.1 实验部分.....	49
4.1.1 原料、试剂和仪器.....	49
4.1.2 PVA/TEOS(PT)、PVA /TEOS/APTEOS(PTA)溶胶液的制备.....	50
4.1.3 复合膜的成膜方法.....	50

4.1.4 杂化膜干燥及退火处理	50
4.1.5 杂化膜的溶胀性能测试	50
4.1.6 杂化膜在乙醇/水溶液中的渗透蒸发	50
4.1.7 PT、PTA 杂化膜的结构表征	51
4.2 结果与讨论	51
4.2.1 杂化膜配方	51
4.2.2 支撑层的选用	51
4.2.3 杂化膜在醇/水溶液中的溶胀和 PV 性能	51
4.3 杂化膜的结构表征	58
4.3.1 杂化膜的 FTIR 图	58
4.3.2 杂化膜的 WXR D 图	59
4.3.3 杂化膜 SEM 图	60
4.4 结论	62
参考文献	62

第五章PVA/PEG/TEOS 杂化复合膜制备及渗透蒸发性能

研究 63

5.1 实验部分	63
5.1.1 原料、试剂和仪器	63
5.1.2 PVA/PEG/TEOS(PPT)和 PVA/PEG/GA(PPGA)溶胶液的制备	63
5.1.3 复合膜的成膜方法	64
5.1.4 杂化膜干燥及退火处理	64
5.1.5 杂化膜在乙醇/水溶液中的渗透蒸发	64
5.1.6 PPT 杂化膜的结构表征	64
5.2 结果与讨论	49
5.2.1 杂化膜配方	49
5.2.2 支撑层的选用	49
5.2.3 杂化膜对醇/水溶液的渗透蒸发性能	65
5.3 PPT 杂化膜的结构表征	70

5.3.1 杂化膜的 FTIR 表征	71
5.3.2 杂化膜的 WXR D 图	72
5.3.3 杂化膜的 SEM 图	74
5.4 结论	76
参考文献	76

厦门大学博士论文摘要库

CONTENTS

CHAPTER 1 INTRODUCTION 16

1.1 The principle and process of pervaporation membranes	16
1.1.1 The characteristic of pervaporation process	17
1.1.2 The separation characteristic of hydrophilic pervaporation membranes.....	17
1.1.3 The effect factor of hydrophilic pervaporation membrane process.....	18
1.2 The mass transport principle of hydrophilic pervaporation membranes	19
1.2.1 The diffusion transport principle of hydrophilic pervaporation membranes.....	20
1.3 The development trend of pervaporation membranes	21
1.4 The advance of hybrid organic-inorganic separation membranes	21
1.4.1 The classification of hybrid organic-inorganic separation membranes.....	22
1.4.2 The modification of organic-inorganic hybrid	23
1.4.3 The effect factors of hybrid membrane structure	26
1.4.4 The preparation methods of organic-inorganic separation membranes.....	28
1.4.5 The characterization of organic-inorganic separation membranes.....	29
1.4.6 Application	31
1.5 The contents of this acticle.....	31
References	32

CHAPTER 2 EXPERIMENT MATERIALS AND METHODS..... 37

2.1 Experiment materials and equipments.....	37
2.1.1 Expreiment materials and reactant	37
2.1.2 Experiment equipments	37
2.2 The methods of hybrid organic-inorganic homogeneous membranes.....	38
2.3 The methods of hybrid composite membranes	38
2.4 The swelling and adsorption test of membranes	39
2.5 The pervaporation test of hybrid composite membranes	40

2.6 The charaterization of hybrid membrane structure	40
2.6.1 The characterization of FIIR	40
2.6.2 The characterization of WXR D	40
2.6.3 The characterization of SEM.....	41
References	41

CHAPTER 3 PVA/TEOS/GA HYBRID MEMBRANE PREPARATION AND SWELLING BEHAVIOUR 42

3.1 Experiments part.....	42
3.1.1 materials	42
3.1.2 PVA hybrid membrane preparation by sol-gel method	42
3.1.3 The dryness and annealing of PVA hybrid membranes.....	43
3.1.4 The swelling and adsorption test of hybrid membranes.....	43
3.1.5 The characterization of PVA hybrid membrane structure	43
3.2 Conclusion and discussion	43
3.2.1 The effect of TEOS content on hybrid membrane performances.....	43
3.2.2 The effect of annealing on hybrid membrane performances.....	29
3.2.3 The effect of reactant condition on hybrid membrane performances.....	45
3.2.4 The effect of temperature on hybrid membrane performances	45
3.2.5 The effect of crosslinking reactants on hybrid membrane performances.....	46
3.2.6 The characterization of hybrid membrane structure.....	47
3.3 Conclusion.....	47
References	48

CHAPTER 4PVA/TEOS/APTEOS HYBRID COMPOSITE MEMBRANE PREPARATION AND PERVAPORATION PERFORMANCES..... 49

4.1 Experiment part	49
----------------------------------	-----------

5.2.1 The component of hybrid membranes.....	49
5.2.2 The choices of membrane supporting layer.....	49
5.2.3 The PV performances of hybrid membrane	65
5.3 The characterization of hybrid membrane structure	70
5.3.1 The FTIR characterization of hybrid membranes	71
5.3.2 The WXR D characterization of hybrid membranes	72
5.3.3 The SEM characterization of hybrid membranes	74
5.4 Conclusion.....	76
References	76

第一章 文献综述

膜分离技术是20世纪初出现, 20世纪60年代后迅速崛起的一门分离新技术。膜分离是利用一张特殊制造的、具有选择性能的薄膜, 在膜两侧化学位差(如压力差, 浓度差, 电位差等)的推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种分离新方法。20世纪20年代以来, 膜科学的基础理论研究和膜分离技术开发都取得了长足的进步。作为高效的分离、富集、浓缩、纯化技术, 膜分离过程得到了飞跃发展, 新型膜分离过程, 如渗透蒸发、膜蒸馏、支撑液膜、膜萃取、膜反应、控制释放、仿生膜及生物膜等不断地涌现出来, 在化工、生物、医药、能源、环保、轻工、冶金等诸多领域得到了日益广泛的应用。20世纪80年代起为拓展深化阶段, 主要不断提高已经工业化的膜分离技术的应用水平, 拓展应用范围, 对尚未实现工业化的膜分离技术加大了开发力度, 并开发出一些新型的膜分离技术。

渗透蒸发(PV)是日前膜分离研究领域的热点之一。渗透蒸发膜分离技术相对于其它膜分离技术而言起步较晚, 但近十几年发展迅速, 并在醇等有机溶液脱水、废水中微量有机物脱除等领域获得应用。PV膜分离技术具有高效、节能、工艺简单等特点, 有可能替代复杂和高能耗的精馏、结晶、吸附等传统方法而广泛应用于石化行业等分离过程。

有机-无机杂化分离膜结合有机膜和无机膜的各自的优点, 近年来在气体分离和渗透蒸发方面是主要的研究热点, 本文研究范围主要是杂化膜的渗透蒸发分离性能。

1.1 渗透蒸发膜的基本理论和过程特点

渗透蒸发又称渗透汽化, 是指被分离物透过膜时, 在膜两侧组分的蒸汽分压差的作用下, 液体混合物有选择性的透过膜, 从而达到分离目的的一种膜分离方法^[1]。它实质上就是依靠各组分在膜中的溶解与扩散速率不同的性质来实现混合物分离的过程。渗透蒸发过程的性能取决于所选用的膜材料。渗透蒸发所用的膜是致密(无孔)膜、或有致密皮层的复合层或非对称膜。原料液进入膜组件, 流过膜面, 在膜渗透侧保持低压(绝压几百到几千 Pa)。由于原料液侧与膜渗透侧组分的化学位(直观表现为组分的蒸汽压)不同, 原料液侧组分的化学位(蒸汽压)高, 膜渗透侧组分的化学位(蒸汽压)低, 所以原液中各组分将向膜渗透侧渗透。因为膜渗透侧处于低压, 组分透过膜后即汽化成蒸汽, 蒸汽用真空泵抽走或用惰性气体吹扫等方法除去, 使渗透过程不断进行。原料液中各组分通过膜的速率不同, 透过膜快的组分就可以从原液中分离出来, 从膜组件流出的渗余物可以是纯度较高的透过速率慢的组分的产物。所以, 当一个液体混合物的各组分在膜中的扩散系数不相同, 这个混合物就可以

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库